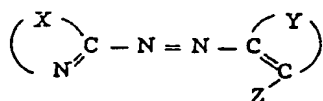


JP-A-63-9579

(1) An optical recording medium comprising a substrate and a recording layer wherein the recording layer contains a complex comprising a monoazo compound represented by the following general formula and a metal and a polyamide.



(In the formula, X is a residue forming a heterocyclic ring together with the nitrogen atom and carbon atom to which X bonds and Y is a residue forming an aromatic ring together with the two carbon atoms to which Y bonds. Z is a hydroxyl group or a carboxyl group.)

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-9579

⑤ Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)1月16日

B 41 M 5/26  
G 11 B 7/24Y-7447-2H  
A-8421-5D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 光学記録媒体

⑯ 特 願 昭61-154424

⑰ 出 願 昭61(1986)6月30日

⑱ 発 明 者 吉 川 淳 夫 岡山県倉敷市酒津青江山2045番地の1 株式会社クラレ内  
 ⑲ 発 明 者 吉 澤 珠 恵 岡山県倉敷市酒津青江山2045番地の1 株式会社クラレ内  
 ⑳ 発 明 者 斉 藤 晃 一 岡山県倉敷市酒津青江山2045番地の1 株式会社クラレ内  
 ㉑ 発 明 者 長 田 司 郎 岡山県倉敷市酒津青江山2045番地の1 株式会社クラレ内  
 ㉒ 出 願 人 株 式 会 社 ク ラ レ 岡山県倉敷市酒津1621番地  
 ㉓ 代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

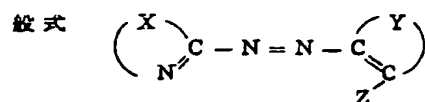
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

光学記録媒体

## 2. 特許請求の範囲

(1) 支持体及び記録層からなり、該記録層が一



(式中、Xは、それが結合している窒素原子及び炭素原子と一緒になつて複素環を形成する残基であり、Yは、それが結合している二つの炭素原子と一緒になつて芳香環を形成する残基である。又、Zはヒドロキシ基又はカルボキシ基である。)

で示されるモノアゾ化合物と金属との錯体及びポリアミドを含有することを特徴とする光学記録媒体。

(2) 複素環が少なくとも1つの電子供与性基又は電子吸引性基で置換されているか、または芳香環が少なくとも1つの電子供与性基で置換さ

れていることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の記録媒体。

(3) 該複素環がチアゾリル、ベンゾチアゾリル、ピリジル、キノリル、ピリミジル及びヒドロキシベンゾチアゾリルからなる群より選択された複素環である特許請求の範囲第1項記載の記録媒体。

(4) 該芳香環がフェニル又はナフチルである特許請求の範囲第1項記載の記録媒体。

(5) 該電子供与性基がアルキル基又はアルコキシ基から選択された一種以上の基である特許請求の範囲第2項記載の記録媒体。

(6) 該電子供与性基が、アミノ基、置換アミノ基、及び水酸基からなる群より選択された一種以上の基である特許請求の範囲第2項記載の記録媒体。

(7) 該電子吸引性基がハロゲン原子、ニトロ基、ニトリル基及びトリフッ化メチル基からなる群より選択された一種以上の基である特許請求の範囲第2項記載の記録媒体。

(8) 記録層がモノアゾ化合物と金属の錯体のみから構成される特許請求の範囲第1項記載の記録媒

体。

(9) 保護層で被覆されている特許請求の範囲第1項記載の記録媒体。

(10) 基板と記録層の間に反射層を設けた特許請求の範囲第1項記載の記録媒体。

(11) 記録層の上に反射層を設けた特許請求の範囲第1項記載の記録媒体。

(12) 反射層と記録層の間に透明誘電体層を設けた特許請求の範囲第10項記載の記録媒体。

(13) 基板と記録層との間に下引層を設けた特許請求の範囲第1項記載の記録媒体。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は、レーザ光を用いて情報を記録・再生することのできる新規な高感度かつ高密度な光情報記録媒体に関する。更に詳しくは高密度エネルギービームであるレーザ光を照射された部位が熔融、分解等により変形又は除去されることにより生じる反射率或いは透過率の変化を利用して情報を記録・再生するのに適したヒートモードの光情

ことも知られている(例えば特開昭56-55289号および特公昭57-209191号など)。

一般に有機物の熱伝導率は金属の $1/10 \sim 1/100$ と小さいことから、光熱変換により発生した熱が有効に利用できるばかりでなく、水平方向への熱の散逸が低減されることから、忠実な信号の記録即ち高密度記録が可能となる。しかしながら、これら公知の有機物は主に可視光領域に吸収を示すことから、記録用レーザ光源は $\text{Ar}^+$ レーザ(488nm)或いはHe-Neレーザ(633nm)等に限定され、近赤外光領域( $\sim 800\text{nm}$ )に発振波長を有し、装置全体の小型化、軽量化が計れる半導体レーザによる記録には適していない。

近赤外光領域に吸収を示す有機化合物としてはシアニン色素等が例えば特開昭58-114989号にて知られている。しかしながらシアニン色素は水分、酸素または光等に対する安定性が悪いので記録状態が安定に保てないという欠点がある。

#### 〔発明が解決しようとする問題点〕

以上説明したように従来提案されている有機系

光記録媒体に関する。

#### 〔従来の技術〕

レーザ光による光記録は書き込みないし読み出しヘッドが非接触である為、記録材料が摩耗劣化しないという特徴をもつことから、種々の光記録材料の研究開発が行われている。特に光ディスク、レーザプリンタ、ファクシミリ等の分野においてはレーザ光を用いた数多くの光情報記録材料が知られている。その代表的なものとしては、Te、Bi、In、Ge等の金属、合金又は酸化物に見られる金属系物質を光吸収性物質として記録層に用いることが知られている。しかしながら、金属系物質は熱伝導率や融点が高いばかりでなく、表面反射率も大きい為、レーザ光のエネルギーを有効に利用することができないという欠点がある。又、これらの金属系物質は毒性の点で大きな問題がある。

一方、前記金属系以外の光情報記録部材としては、フルオレセイン、スーダンブラックB、コンゴレッド、スーダンブルー、ローダミン6G等の有機染料を光吸収性物質として記録層に用いる

の光記録材料は十分な光吸収能或いは光反射能を有しないか、或いは耐久性、保存安定性等に問題があり光記録材料としての必要性能を満足するものはないのが現状である。

本発明者らは上記の従来技術の欠点を改良すべく広範に亘る研究をした結果、モノアゾ化合物の金属錯体群の中に可視光及び近赤外光領域に於て大きな分子吸光係数を有するものを見い出した。そして該金属錯体を含む記録層にレーザ光を照射したところ、効率良く光熱変換を起こし、レーザ光を照射した部位が反射率或は透過率に大きな変化を生じることを認め、先に特許出願を行つた(特願昭60-297944号)。

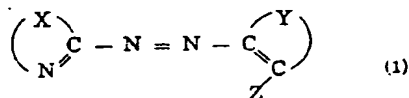
本発明は上記発明を一層改良することを目的としてなされた。

#### 〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは先の発明の金属錯体群を含む記録媒体においてポリアミドを配合したところ、長期間放置後においても、記録層の状態変化が極めて少なく、記録部の安定性並びに長期間放置後の記

録特性の低下が少ない光情報記録媒体が得られることを認めた。

即ち、本発明の光情報記録媒体は、基本的には支持体及び記録層からなり、該記録層が、下記の一般式(1)で表わされるモノアゾ化合物の金属錯体及び酸化防止剤を含有することを特徴とするものである。



(式中、Xは、それが結合している窒素原子及び炭素原子と一緒にたつて電子供与性基又は電子吸引性基で置換されていてもよい複素環を形成する残基であり、Yは、それが結合している二つの炭素原子と一緒にたつて電子供与性基で置換されていてもよい芳香環を形成する残基である。また、Zはヒドロキシル基またはカルボキシル基である。)

上記式中、電子供与性基としては、モノメチルアミノ、モノエチルアミノ等の炭素数4までの低級モノアルキルアミノ基、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジ-イソプロピルアミノ等の炭素数4

フェニル、ナフチル等を例示することができる。ここで芳香環としてベンゼン環を選択した場合、前記電子供与性基で置換されているのがよい。該電子供与性基は助色効果及び錯体の安定性を増大させる効果を有する。

本発明に於て錯体を形成するモノアゾ化合物の代表例としては、Zがヒドロキシル基の場合は次のものが挙げられる。

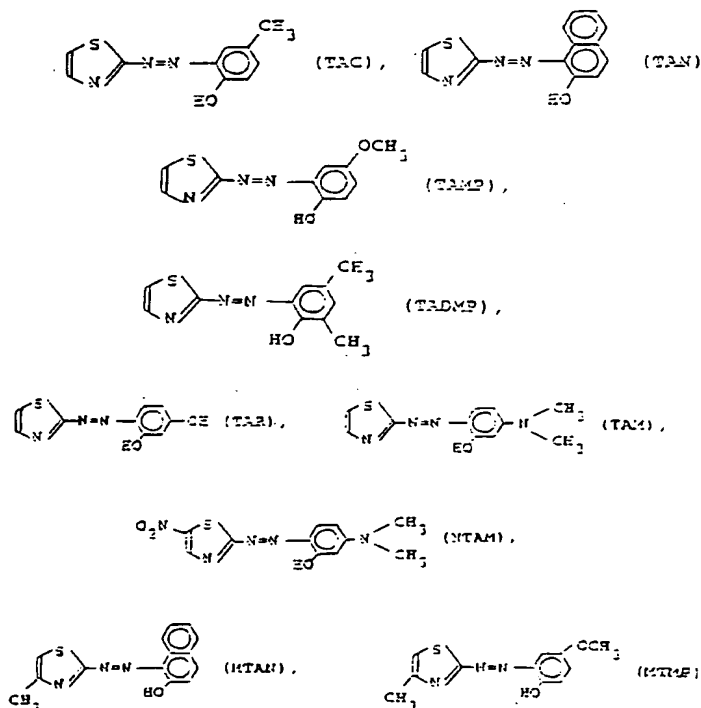
以下余白

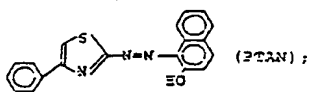
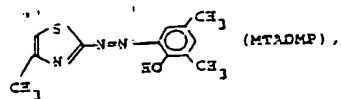
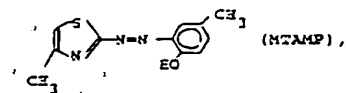
までの低級ジアルキルアミノ基、メトキシ、エトキシ等の炭素数4までの低級アルコキシ基、メチル、エチル等の炭素数4までの低級アルキル基、アミノ基又は水酸基等が挙げられる。尚上記アルキル部位は例えばスルホン化されていてもよい。好ましい電子供与性基は、Zがヒドロキシル基の場合はジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、水酸基、メトキシ基またはメチル基であり、Zがカルボキシル基の場合はジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基または水酸基である。

一方、電子吸引性基としては塩素、臭素等のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、トリフッ化メチル基、カルボキシル基等が挙げられる。好ましい電子吸引性基は塩素、臭素又はニトロ基である。これらの置換基は一種又は二種でもよい。

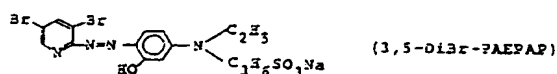
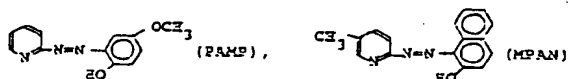
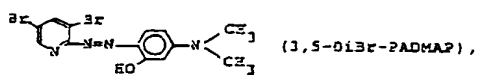
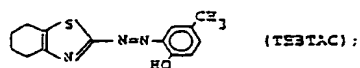
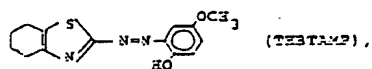
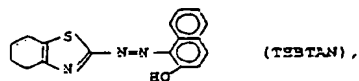
又、複素環としては、ビリジル、チアゾリル、ベンゾチアゾリル、キノリル、ビリミジル又はヒドロキシベンゾチアゾリル等の複素環を例示することができる。好ましい複素環はチアゾリル及びベンゾチアゾリルである。一方芳香環としては、

#### 1) テアゾリルアゾ化合物。

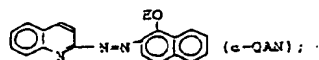




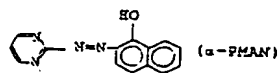
2) ヒドロキシベンゾチアゾリルアゾ化合物。



5) キノリルアゾ化合物。

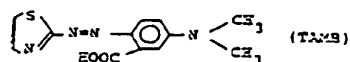


6) ピリミジルアゾ化合物。

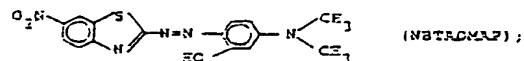
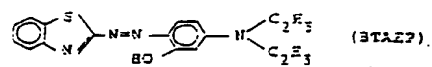
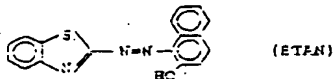
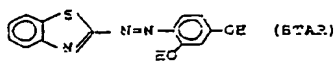
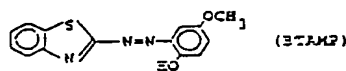
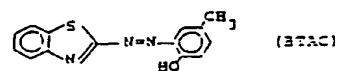
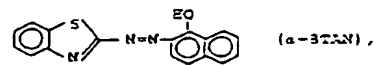


またZがカルボキシル基の場合の代表例は次のものが挙げられる。

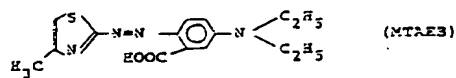
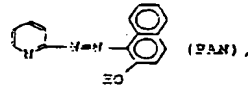
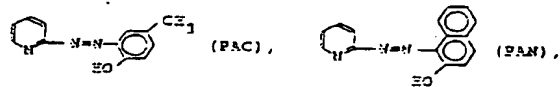
1) チアゾリルアゾ化合物。



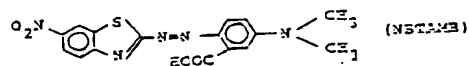
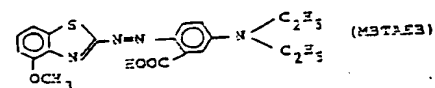
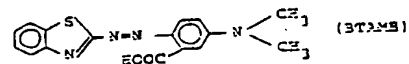
3) ベンゾチアゾリルアゾ化合物。



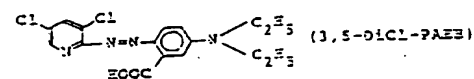
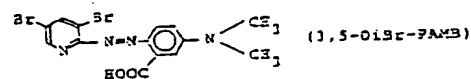
4) ビリジルアゾ化合物。



2) ベンゾチアゾリルアゾ化合物。



3) ビリジルアゾ化合物。



これらの化合物は例えば、分析化学、Vol. 11, P621-P628(1962)や日本化学雑誌、第83巻、第11号、P1185-P1189(1962)に記載の方法等に準じて合成される。

本発明においてモノアゾ化合物と錯体を形成する金属としては、一般に該モノアゾ化合物と錯体を形成する能力のある金属なら特に制限はないが鉄、コバルト、ニッケルから選択される鉄族元素が特によく、銅、銀、金から選択される銅族元素も用いられる。これらの金属からなる錯体は一般にモノアゾ化合物自身の吸収極大波長よりも長波長側に吸収極大波長を有し、同時にその分子吸光係数( $\epsilon$ )も増大するので記録レーザー光を効率良く吸収し、光熱変換を起こすことから好適に用いられる。特に金属として二価の鉄を選択した錯体はその吸収極大波長が長波長領域にあり、半導体レーザー発振波長領域に大きな分子吸光係数を有するので、実用的に有利である。この特性吸収帯の帰属は必ずしも明確ではないが、鉄-配位子型電荷移動に因るものと考えられる。

ポリカーボネート、ポリエステル等の合成樹脂材料よりなる支持体上に設けられる。該支持体は透明或いは不透明であり、記録及び再生レーザー光の入射方向により各々に適した光学特性を有する支持体が用いられる。特に透明な支持体面側からの入射では、面上に付着した塵埃又はキズ等の欠陥に影響されることなく、記録・再生が行なえることから、より好適に用いられる。記録層を設けた円板状の2枚の透明な支持体をそれぞれの記録層面を内側に配置し、空隙を有するように貼り合せた所謂エアーサンドイッチ構造の記録材料とすることもできる。支持体の形状は、その使用目的により選択し得、円板状、テープ状、シート状等が例示されるが、特に円板状の場合、トラッキングを円滑に行なり為にプリグループを設けても良い。

本発明で金属錯体と混合して用いられる樹脂は、ポリアミドである。一般に結晶性化合物を記録媒体とした場合、熱や水分がトリガーとなり、経時的に結晶化を起こす。本発明の記録層においてはポリアミド樹脂は、本発明で用いられる前述の金

本発明で用いられるモノアゾ化合物と配位金属との比は、通常化学量論的に1/1、2/1等に設定されるが、生成物の光学特性を大きく左右する場合もあり、目的に応じ適正比を選ぶことが望ましい。

本発明において用いられる上記モノアゾ化合物の金属錯体は、任意の方法により合成される。例えば水及び/又は有機溶媒中、前記式(1)で示されるモノアゾ化合物の一種又は二種以上と金属塩の一種又は二種以上を反応せしめることにより得られる。

該金属錯体の合成に用いる金属塩としては、目的とする金属の塩化物、水酸化物、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、硫酸アンモニウム塩、磷酸塩、過塩素酸塩、酢酸塩、蟻酸塩、炭酸塩、ステアリン酸塩又はホウ酸塩等を挙げることができる。

本発明の光記録媒体における記録層は、前記モノアゾ化合物の金属錯体とポリアミドとの組み合わせからなり、ガラス、アルミニウム、セラミックス等の無機材料やポリメチルメタクリレート、

金属錯体分子と強い相互作用を示し、該金属錯体の結晶化を抑制する作用を有する。ポリアミド樹脂であれば、その種類は特に限定されなく、溶剤に対する溶解性を考慮して任意に選択される。金属錯体に対する樹脂の含有割合は特に限定されないが、一般に0.1重量%以上50重量%の範囲である。本発明において、多量の樹脂を配合する程その安定化効果は顕著となるが、それ自身、光吸収能を有しないので、多過ぎると、感度が低下する。好ましい範囲は金属錯体に対して0.5~20重量%、特に1~10重量%である。

記録層に用いる金属錯体は、必要に応じて二種以上のモノアゾ化合物及び/又は金属元素から構成されていても良く、それらを、混合することによりレーザー光吸収波長を選択或いは調整することも可能である。

これらの記録層は、前記金属錯体を樹脂と組み合わせ適当な溶媒に溶解し、スピンコート法、ディッピング法、バーコート法、キャスト法等の簡便な塗布方法にて設け層することができる。この

際必要に応じて、更に別の安定剤、界面活性剤、分散剤、レベリング剤等を併用しても良い。

設けられる記録層の膜厚は10~500nmが好ましく、同時に記録レーザー光に対する透過率が70%以下であることが好ましい。透過率が70%よりも大きくなると十分な光吸収能或いは光反射能を有さなくなる。

本発明の光情報記録媒体は、基本的には、第1図に示す様に支持体10と記録層20から構成される。記録又は再生レーザー光は矢印100又は200で示される。必要に応じて第2図に示す様に支持体上に下引層30を、又、第3図及び第4図に示す様に記録層上にSiO<sub>2</sub>や各種樹脂等の保護層40を設けることができる。特に下引層としてはニトロセルロースが好ましい。更には、第5図及び第6図に示す様にAl、Ag、Au等の金属の反射層50又は第6図に示す様にSiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>等の透明誘電体層60を設けることも可能である。一般に金属の反射層を設ける場合には、更に真空蒸着法等の工程が必要となるばかりでなく、繰り返し反射による

無による反射光量又は透過光量の変化を検出することによりなされる。通常、単一の光学系で記録・再生が可能な反射光により検出するのがよい。

#### 〔実施例〕

以下、実施例により、本発明を詳細に説明する。

尚、実施例中の部とは全て重量部を表わす。

また実施例中のモノアゾ化合物は前述の略称で示した。

#### 実施例1

TAMの1,4-ジオキササン溶液に1/2当量の硫酸第一鉄アンモニウム塩水溶液を加え、pH調節した後、クロロホルム抽出することにより、鉄錯体を得た。該錯体はクロロホルム中で $\lambda_{max}$ が760nm、 $\epsilon$ が $2.7 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ の吸収を示した。

一方、ニトロセルロース(粘度1/2秒、窒素含量12%)のDMF(ジメチルホルムアミド)溶液を3 $\mu\text{m}$ のメンブランフィルターにて濾過した後PMMA(ポリメチルメタクリレート)ディスク上にスピンコートし、乾燥膜厚0.8 $\mu\text{m}$ の下引層を

光記録材料の光学特性が、記録層の膜厚に大きく依存することから、膜厚を厳密に制御する必要が生じる。本発明の光記録材料は金属の反射層を設けなくとも、記録再生に必要な反射率或いは反射率変化が得られるという特長を有する。

情報の記録は、高エネルギー密度のレーザー光を光記録材料に照射し、記録層の一部に化学的变化又は物理的形状変化を生じさせることによりなされる。即ち、レーザー光を照射された部位が、光熱変換を経て発生した熱により、熔融、分解等を受け、変形又は除去されることにより記録がなされる。尚、レーザー光によるビット形成は低エネルギーで行うことができ、レーザー光のビーム径を1 $\mu\text{m}$ 程度に集光した場合、好ましくは記録層面上でのパワーが1~10mW、照射時間が50~500n秒の範囲内でのビットが形成される。

一方、情報の読み出しは、出力を記録時の1/5~1/10に減衰させ、記録層が化学的变化又は物理的形状変化を引き起こさないように設定された低出力レーザー光を連続光として照射し、ビットの有

設けた。次に上記鉄錯体に対して5重量部のトーマイド394(富士化成製ポリアミド)を含むクロロホルム溶液を調整し0.2 $\mu\text{m}$ のメンブランフィルターにて濾過後、上記ディスク上にスピンコートして、乾燥膜厚60nmの記録層を設けた。

第2図は、この様にして作製された光情報記録材料を模式的に示している。PMMA基板10上に記録層20を設けた光情報記録媒体を線速度11m/secで回転させ、矢印100の方向から発振波長780nmの半導体レーザー光をビーム径1.2 $\mu\text{m}$ に集光させてパルス状に照射した。

この場合、レーザー光の照射面でのパワーは6mW、パルス幅は500nsec、デューティ比50%の条件で行なった。この照射により、記録層には図7に示す様なビット列70が形成された。図中では、ビット底がPMMA基板に達していないが、照射エネルギーが比較的大きい場合には、基板が露出することもある。走査型電子顕微鏡による観察の結果、ビット周辺のリム80も小さく、ビットの形状は良好であつた。次に、同条件で回転す

る記録ビット列上に、1 mWの半導体レーザ光を連続光として照射し、反射光強度変化による信号の再生を行なった所、51 dBのCNRが得られた。一方、同様に作製した試料に記録膜面側から記録・再生を行なった所、良好な再生信号が得られた。又、この光記録材料を40℃、95%RHの環境下に100時間放置後に再生を行なったところ、CNRは49 dBであり、実質的な低下は認められず安定であつた。

尚、半導体レーザに代え、発振波長633 nmのHe-Neレーザ光を同条件で使用した際にも、良好な再生信号が得られた。

#### 実施例2

実施例1において樹脂の種類及び配合量を変更して記録媒体を作製した。結果を実施例1と併せて表1に示した。表1よりポリアミド樹脂を金属錯体と併用することにより、記録特性の安定化が達成されることが認められる。

反射型光学顕微鏡の観察によれば、樹脂を配合しない対照例においては100時間放置後におい

図中100及び200は記録又は再生レーザ光の入射方向を示す。また10は支持体、20は記録層、30は下引層、40は保護層、50は反射層、そして60は透明誘電体層を示す。

特許出願人 株式会社 クラレ  
代理人 弁理士 本多 堅

て記録層の結晶化が起こっており、再生時にレーザ光の散乱を生じ、結果としてノイズレベルが上昇したものと思われる。なお、記録特性の安定な記録媒体は、100時間放置後においても、記録部及び未記録部ともに記録層の結晶化等による状態変化は認められなかつた。

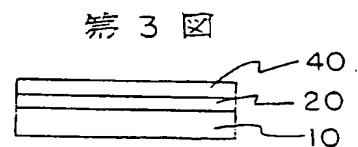
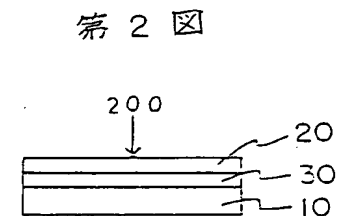
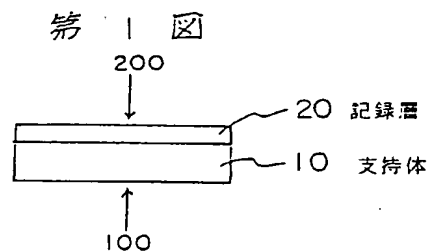
表 1

	ポリアミド		CNR (dB)	
	種 類	配合量重量%	記録直後	100時間放置後のCNRの低下
実施例1	トーマイト394(富士化成製)	10	51	2
実施例2	EMEREZ1565 (エミリー社製)	5	50	0
対照例	なし	—	53	11

#### 4. 図面の簡単な説明

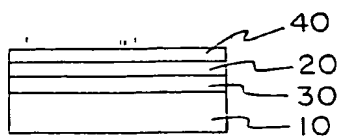
第1図～6図は本発明の記録媒体の種々の実施態様の構造を示す断面図である。

第7図は本発明の実施態様の記録媒体において記録された状態における構造を示す断面図である。

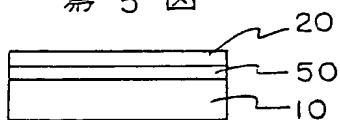




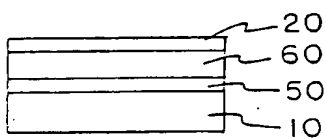
第 4 図



第 5 図



第 6 図



第 7 図

